

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354641

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

C07C303/22

C07C309/87

H01B 1/06

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-176613

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 13.06.2000

(72)Inventor : OKADA SHINJI

WATAKABE ATSUSHI

(54) NEW FLUORINE-CONTAINING COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new fluorine-containing nitrile compound containing a fluorosulfonyl group and a cyano group, having a boiling point higher than a normal temperature and ready handleability and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This fluorine-containing nitrile compound is represented by general formula $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ (n is 0, 1 or 2). This compound is obtained by selectively amidating a fluoroformyl group-containing compound and converting the resultant substance into a nitrile.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

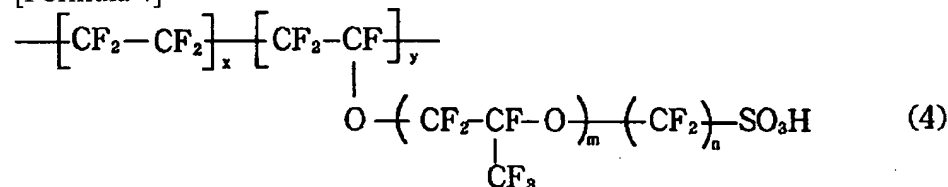
[Field of the Invention] This invention relates to the new fluorine-containing nitril compound which has a fluoro sulfonyl group and a cyano group, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the field of a fuel cell, the perfluorocarbon polymer (henceforth a perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer) of the sulfonic group (-SO₃H) content which has the structure of a formula (4) as the film and a proton conductor of a catalyst bed is mainly used.

[0003]

[Formula 4]



[0004] (As the inside of a formula, and x, comparatively, x:y is about 20:1-2:1 and m is an integer of y whose n is 1-12 in 0, 1, or 2.) [0005] This copolymer is CF₂=CF₂. CF₂=CFO [CF₂CF(CF₃)O] Radical copolymerization of m (CF₂)_n SO₂F is carried out, and it is a fluoro sulfonyl group (-SO₂F) to the end of a side chain. After obtaining the copolymer which it has and hydrolyzing this fluoro sulfonyl group by the base, it is compounded by carrying out the ion exchange with proton acid. Usually, the polymer of m= 1 and n= 2 is used.

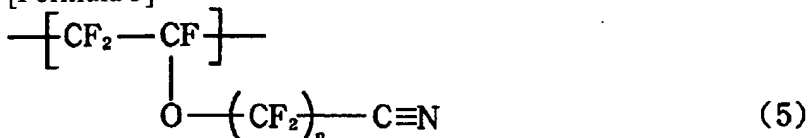
[0006] On the structure, since the above-mentioned perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer did not contain any hydrogen, it is physical very [chemically and] stable, and can operate a fuel cell at comparatively high temperature, and its cell engine performance improved sharply. A deer is carried out, and as for a fuel cell, operating in an elevated temperature further is desirable in order to reduce the catalyst poisoning by the carbon monoxide contained in the hydrogen gas of a fuel. However, since this is a polymer non-constructing a bridge although the configuration is held with the par FURUO carbon chain when the above-mentioned polymer is formed in the film etc., the reinforcement and endurance in an elevated temperature have the technical problem that there is nothing, if not necessarily enough.

[0007] Although it was thought suitable to use fundamentally the perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer over which the bridge was constructed in order to conquer the above-mentioned technical problem, the available bridge formation perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer was not known industrially conventionally.

[0008] On the other hand, as a perfluorocarbon polymer which can construct a bridge, it is a side chain. - It is CN. The polymer which has a radical is well-known (see JP,6-340710,A etc.). formula which specifically has the following repeat unit (5) ** (6) The perfluorocarbon polymer expressed is illustrated.

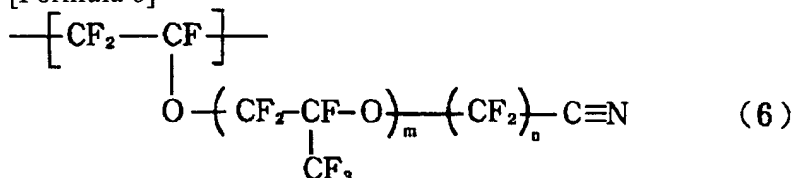
[0009]

[Formula 5]

(The inside of a formula, integer of $n=1-15$)

[0010]

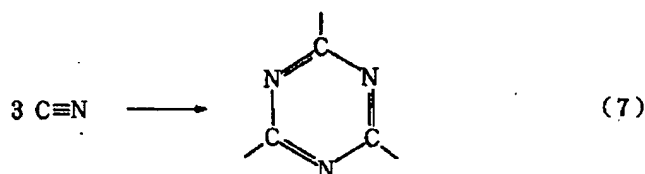
[Formula 6]

(The inside of a formula, integer of $m=1$ and $2 \ n=1-4$)

[0011] Inside of the compound expressed with the above-mentioned formula - CN It is a formula, using a radical as a catalyst for tetra-phenyl tin, triphenyltin hydroxide, $\text{Zn}(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2)_2$, $\text{Co}(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2)_2$, 1-perfluoro octane sulfonic acid, 2-ethylhexylamine, an aniline, etc. (7) A bridge formation perfluorocarbon polymer is formed by making a triazine ring generate by 3 quantification reactions.

[0012]

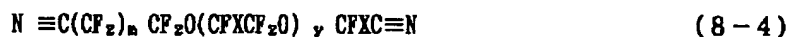
[Formula 7]



[0013] They are two pieces to intramolecular further again. - CN A bridge formation perfluorocarbon polymer can be obtained also by performing the reaction same about the perfluorocarbon compound which has a radical (for example, United States patent No. 3,317,484). They are two pieces to this intramolecular. - CN The compound concretely shown in following type (8-1) - (8-5) as a perfluorocarbon compound which has a radical is illustrated, and especially the boiling point can use a thing higher than near a room temperature suitably in these.

[0014]

[Formula 8]

(式中、 $n = 2 \sim 12$ の整数)(式中、 $n = 0 \sim 12$ の整数、 $X = \text{F}$ 又は CF_3)(式中、 $n = 2 \sim 12$ の整数、 $X = \text{F}$ 又は CF_3)(式中、 $n = 0 \sim 12$ の整数、 $y = 0 \sim 100$ の整数、 $X = \text{F}$ 又は CF_3)(式中、 $n = 2 \sim 12$ の整数、 $u+w = 0 \sim 100$ の整数、 $X = \text{F}$ 又は CF_3)

[0015] -SO₂F [therefore,] A radical and -CN the perfluorocarbon compound which has both radicals -- compounding -- formula (5) ** (6) The time To a side chain - CN The perfluorocarbon polymer which has a radical, or formula (8-1) If the perfluoro compound which has two or more cyano groups like - (8-5) is mixed and crosslinking reaction is made to perform, it will be a fluoro sulfonyl group (-SO₂F). It is thought that the bridge formation perfluorocarbon polymer which it has is obtained. Moreover, as described above, it is the -SO₂F concerned. A radical is a sulfonic group (-SO₃H) by hydrolysis and the ion exchange. It is changed.

[0016] Thus, -SO₂F Radical - CN As a perfluorocarbon compound which has both radicals, FSO₂ CF₂ CN of a difluoromethane frame is well-known conventionally (Journal of Fluorine Chemistry, vol.84, and pp 135-139 (1997)). However, primarily, in this reference, the above-mentioned compound is compounded for the purpose of examining how physical properties, such as that NMR parameter, change, when the halogen (X) concerned of a halogenation difluoromethane fluoro sulfonyl [FSO₂ CF₂ X (X=Cl, Br, I)] is permuted by the cyano group. Moreover, the fluoro sulfonyl compound concerned is [that it is only indicated that that cyano group reacts with a methanol, an aniline, a mercapto aniline, etc., and], and, of course, neither a publication nor suggestion is in this reference about obtaining the fluoro sulfonyl group content bridge formation perfluorocarbon polymer which this invention plans and which is made to cause crosslinking reaction like the above using a cyano group, and can be used for the polyelectrolyte film of a fuel cell.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A deer is carried out. this invention persons the compound of the above-mentioned difluoromethane frame For technical-problem achievement of using it as a start compound of the fluoro sulfonyl group content bridge formation perfluorocarbon polymer composition which can use this for the above-mentioned reference suitable for the polyelectrolyte film of the fuel cell in which a publication does not have even suggestion, either etc. It was dealt with extremely that the boiling point is too (24.0-24.5 degrees C) low, and tends to vaporize at the time of crosslinking reaction, and found out that there was a problem that a sex is bad. Then, it has two radicals, a fluoro sulfonyl group and a cyano group, in both ends, and the boiling point considered composition of the start compound of good bridge formation perfluorocarbon polymer composition higher than a room temperature of handling nature, and it resulted in this invention.

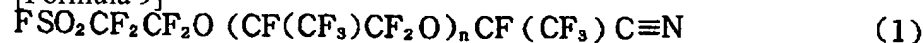
[0018] This invention has a fluoro sulfonyl group and a cyano group in this way, and aims to let the boiling point offer a new fluorine-containing compound sufficiently higher than ordinary temperature with easy handling, and the high manufacture approach of the selectivity.

[0019]

[Means for Solving the Problem] It will be a formula if this invention is followed. (1) New fluorine-containing nitril compound ** expressed is offered.

[0020]

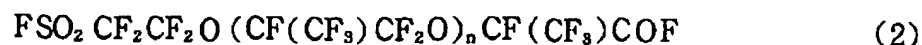
[Formula 9]



(Inside of a formula, n= 0, 1, or 2)

[0021] Moreover, it will be a formula if this invention is followed. (2) [0022]

[Formula 10]



(Inside of a formula, n= 0, 1, or 2)

[0023] The fluorine-containing compound and NH₃ which are come out of and expressed Formula characterized by performing dehydration after making it react and amidating alternatively the fluoro formyl group in the fluorine-containing compound concerned (1) Manufacture approach ** of a

fluorine-containing nitril compound expressed is offered.

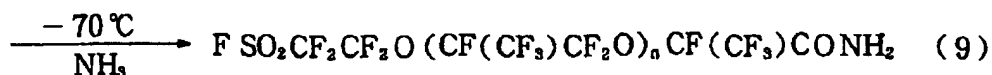
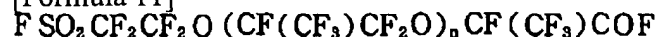
[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

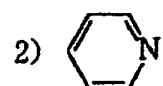
[0025] the fluorine-containing nitril compound of this invention -- for example, the following schemes -- following -- a carboxylic-acid full ora -- the id -- it is compoundable by two steps of reactions (9), and (10) from a derivative.

[0026]

[Formula 11]



1) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

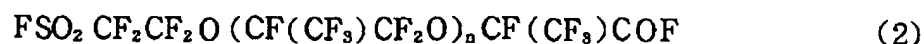


(n has among a formula the semantics which formula (1) already defined.)

[0027] first, the carboxylic-acid full ora whose reaction (9) of the preceding paragraph is acid halide -- the id -- it is the alternative amidation reaction of the fluoro formyl group of a derivative. Setting to this invention, the amidation concerned is a formula (2) concretely.

[0028]

[Formula 12]



(n has the already defined semantics among a formula.)

[0029] It is the fluorine-containing compound (carboxylic-acid full ora id derivative) come out of and expressed in an aprotic solvent and under low temperature NH_2 . You make it contact and it is carried out by amidating only a fluoro formyl group alternatively.

[0030] Especially as equipment for carrying out this amidation reaction, although it does not limit, it is an agitator, a thermometer, heating/cooling system, a temperature controller, and NH_3 . The reaction container of the mixing vessel mold equipped with cooling dropping equipment or a weight or volumetric or counting feeder is desirable. Moreover, it can also consider as successive reaction actuation with the reaction container of a juxtaductal type.

[0031] NH_3 Formula (2) As for the temperature to which a compound is contacted, it is desirable preferably that it is -80°C - -30°C low temperature -100°C - 30°C in order to raise the selectivity of the amidation about a fluoro formyl group. At temperature lower than this, a reaction becomes slow and actuation of returning temperature to the above-mentioned range is needed. If temperature becomes higher than this, since it becomes impossible to disregard side reaction and the selectivity of amidation falls, it is not desirable.

[0032] As an aprotic solvent used for a reaction, diethylether, methyl-t-butyl ether, A tetrahydrofuran, dioxane, mono-glyme, a jig lime, a TORIGU lime, Ether;2H, such as tetraglyme, methyl ether (perfluoro butyl), and ethyl ether (perfluoro butyl), a 3H-perfluoro pentane, A 1H-perfluoro hexane, a 1H-perfluoro

octane, a 1H-perfluoro decane, 1H and 4H-perfluoro butane, 1H, 1H, 1H and 2H, a 2H-perfluoro hexane, 1H, 1H, 1H, 2H, a 2H-perfluoro octane, 1H, 1H, 1H and 2H, a 2H-perfluoro decane, 3H and 4H-perfluoro (2-methyl pentane), 2H, and 3H-perfluoro (2-methyl pentane), 1 and 1-dichloro - 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propane, 1, 3-dichloro - 1, 1, 2, 2, a 3-pentafluoro propane, Fluoroalkanes or chloro fluoroalkanes, such as 1 and 1-dichloro-1-fluoro ethane, perfluoro (2-butyl tetrahydrofuran), 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane, and a perfluoro octane, are used suitably. In addition, halogenation aromatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon; fluorobenzenes, such as hydrocarbon; benzene, such as a hexane, a heptane, and an octane, toluene, and a xylene, a bromobenzene, a chlorobenzene, and a dichlorobenzene; although dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, hexamethylphosphoramide, a sulfolane, a tetramethyl sulfone, chloroform, a methylene chloride, a carbon tetrachloride, etc. can be used suitably, these are only instantiation and are not limited to this.

[0033] NH₃ the amount used -- formula (2) the carboxylic-acid full ora expressed -- the id -- a derivative -- receiving -- a 0.8 to 1.5 time mol -- it is a 1.0 to 1.2 time mol preferably. It is a formula when the amidation reaction of a fluoro sulfonyl group will advance with the amidation reaction of a fluoro formyl group (-SO₂ F->-SO₂ NH₂), the selectivity of amidation of a fluoro formyl group will fall, if there are not much too many use mole ratios, and there are not much too few mole ratios. (9) The invert ratio to the amidation concerned falls.

[0034] NH₃ used for a reaction although you may also teach the whole quantity to a reaction container by package -- reaction temperature -- the above -- controlling to become a desirable temperature requirement, cooling dropping equipment or a metering pump is used, and adding or continuation adding serially is also suitably performed to the system of reaction. Moreover, when using a juxtaductal type reaction container, it is NH₃ to each part of a coil. A feed hopper is prepared and it is NH₃ from this feed hopper. By carrying out division installation, a reaction rate is also controllable.

[0035] Reaction time (mean flow-time [in / in the case of a successive reaction tub / a reaction vessel]) is reaction temperature and NH₃. Although it may change with a mole ratio, the amount of use nonprotic solvents (namely, concentration of a reaction solute), etc., it is usually about 1 - 24 hours preferably for 0.5 to 30 hours.

[0036] a batch process and continuous system -- in order to complete a reaction in the case of which, you may pass through the process which carries out a temperature up even to ordinary temperature gradually.

[0037] formula (9) in order to make a fluoro formyl group amidate alternatively in an amidation reaction -- the concentration of a fluorine-containing compound -- NH₃ voice with desirable making it react in the superfluous condition to concentration -- it is one [like]. For that, the whole quantity of a fluorine-containing compound is taught to the reaction container, and it is NH₃. It is also a desirable mode to carry out division supply with means, such as dropping, into the fluorine-containing compound concerned.

[0038] In addition, formula which is starting material in this invention (2) A compound is compoundable by making fluoro sulfonyl perfluoro ASECHIRUFURUORAIDO and hexafluoropropylene epoxide react as indicated by British JP,1,034,196,B.

[0039] Moreover, a latter reaction (10) is a nitril-ized reaction, makes the carboxylic amide generated by the formula (9) in the solvent which aprotic dried react with a dehydrating agent, and makes nitril generate.

[0040] Especially as equipment for carrying out nitril-ization, although it does not limit, the reaction container of the mixing vessel mold equipped with an agitator, a thermometer, heating/cooling system, a temperature controller, dropping equipment, or a weight or volumetric or counting feeder is desirable. Moreover, it can also consider as successive reaction actuation with the reaction container of a juxtaductal type.

[0041] The range of -30 degrees C - 100 degrees C of reaction temperature of nitril-izing is -20 degrees C - 60 degrees C preferably. At low temperature, a reaction rate falls not much from this, and when temperature is not much high, it becomes impossible to disregard side reaction from this.

[0042] A nonprotic solvent, especially the so-called bipolar nonprotic solvent are desirable like the case

of the above-mentioned amidation as a solvent in the case of carrying out nitril-ization. For example, a formula (11) [0043]

R-(CO)-NR'R" (R is the alkyl group of H or carbon numbers 1-6 among a formula (11), and R' and R" are the alkyl groups of carbon numbers 1-6 independently, respectively.) Moreover, R connects with either R' or R", and cyclic structure may be formed, R' and R" may also be connected, and cyclic structure may be formed. The solvent of the amide system expressed is mentioned as a desirable thing. [0044] Formula (11) It sets and is R still more preferably. H Or it is a methyl group, and R' and R" are the same cases where they are a methyl group or an ethyl group, although [both] you may differ but. [0045] As an example of this desirable solvent, N and N-dimethylformamide, N, and N-dimethylacetamide and N-methyl pyrrolidone are mentioned.

[0046] In addition to this as a desirable bipolar nonprotic solvent, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, propylene carbonate, ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, tetramethylurea, etc. are mentioned. Furthermore, the aprotic solvent indicated as usable can also be used in the amidation reaction mentioned above besides this.

[0047] As a dehydrating agent, the usual dehydrating agent is usable, for example, a phosphorus pentaoxide, an acetic anhydride, a trifluoroacetic acid anhydride, phthalic anhydride, phosphorus oxychloride, a thionyl chloride, etc. are mentioned.

[0048] In addition, in this invention, it is desirable to make the basic compound which carries out the trap of the acid which carries out a byproduction live together with a dehydrating agent in the nitril-ized reaction which uses the dehydrating agent which serves as an acid after dehydration.

[0049] As a desirable basic compound, it is the amine which H atom has not combined with N directly. A trimethylamine, triethylamine, tri n propylamine, The 3rd class fatty amines, such as tri n propylamine, tri n butylamine, and triamylamine; 1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0] -5-nonene, 1 and 5-diazabicyclo [4, 3, 0] non -- alicyclic amines [, such as -5-en,]; -- aromatic amine [, such as dimethylaniline,]; -- a pyridine -- A permutation or unsubstituted pyridines, such as methylpyridine (picoline), lutidine (lutidine), an ethyl pyridine, and a trimethyl pyridine (collidine), are mentioned.

[0050] In the above-mentioned scheme, it is the example which is reacting at 0 degree C by using a pyridine as a basic compound.

[0051] Especially the desirable combination of the above-mentioned dehydrating agent and a basic compound is mentioned as what has a desirable combination of a trifluoroacetic acid anhydride and a pyridine, for example, although it does not limit.

[0052] Although the amount of the dehydrating agent used may change with the class of dehydrating agent, the amount of the amide which should dehydrate, etc., 1.0-5.0 mols per one mol of carbamoyl groups, it is about 1.0-3.0 mols preferably, for example, when using a trifluoroacetic acid anhydride, it is 1.0-2.0 mols preferably 1.0-2.5 mols per one mol of carbamoyl groups.

[0053] Moreover, although the amount of the basic compound used may change with the class of the basic compound concerned, the amount of a dehydrating agent, etc. Usually, 1.0-4.0 mols are about 1.0-3.0 mols preferably to one mol of dehydrating agents. For example, when using a trifluoroacetic acid anhydride as a dehydrating agent and using pyridines and a tertiary amine compound as a basic compound, the 1.0-2.5 mols of the amount of the amine compound used concerned are 1.0-2.0 mols preferably to the one mol of the trifluoroacetic acid anhydrides concerned.

[0054] although a dehydrating agent (and basic compound) may also teach the whole quantity to a reaction container by package like the case of an amidation reaction -- dropping equipment or a metering pump -- using it -- the system of reaction -- serially -- addition or continuation addition -- carrying out -- making -- reaction temperature -- the above -- it is desirable to advance a reaction, controlling to become a desirable temperature requirement. Moreover, when using a juxtaductal type reaction container and carrying out a nitril-ized reaction continuously, temperature control can also be performed by preparing feed hoppers, such as a dehydrating agent, in each part of a coil, and carrying out division installation of the dehydrating agent etc. from this feed hopper like the case of an amidation reaction.

[0055] Although the reaction time (mean flow-time [in / in the case of a successive reaction tub / a reaction vessel]) of nitril-izing may change with reaction temperature, a dehydrating-agent mole ratio,

the amount of use nonprotic solvents (namely, concentration of a reaction solute), etc., it is usually about 1 - 24 hours preferably for 0.5 to 30 hours.

[0056] The carbamoyl group of an amide compound is changed into a cyano group by the above actuation by the reaction (formula (10)) with dehydrating agents, such as a trifluoroacetic acid anhydride and a phosphorus pentaoxide.

[0057] Formula (10) When the reaction which nitril generates from a fluoro amide is performed by the approach of this invention, the fluoro nitril to generate is separated as a phase which most becomes from the fluoro nitril concerned with the solvent phase containing the reaction residue with a dehydrating agent and a dehydrating agent. Subsequently, it is possible by dissociating from a solvent phase and rinsing the fluoro nitril content phase concerned with a liquid-liquid separation means, to obtain fluoro nitril by high yield. Usually, finally the fluoro nitril of a high grade is isolated by carrying out distillation purification of the fluoro nitril content phase.

[0058] If the approach of this invention is followed, the yield of the fluoro nitril from a fluoro amide will be very high, will be at least 50% or more, and will usually exceed 70%.

[0059] In addition, it can mix with a dehydrating agent and non-solvents, such as a phosphorus pentaoxide, besides the approach of performing in the nonprotic solvent of the above-mentioned publication, and a nitril-ized reaction can also adopt the approach of heating at 100-300 degrees C.

[0060] By the above reaction, it is a formula. (1) The fluorine-containing nitril compound of this invention expressed can be obtained with sufficient selectivity. In addition, formula (1) It is the formula which it sets, and n is 0, 1, or 2, and is a start raw material. (2) According to n, the number of n of a fluorine-containing nitril compound also becomes settled. Formula (3) The case of n= 0 is shown.

[0061]

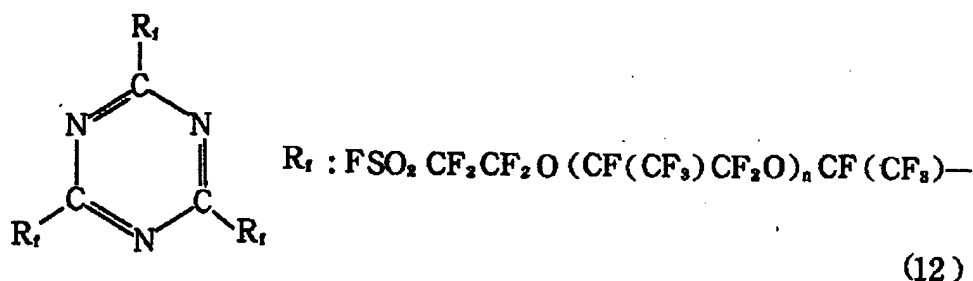
[Formula 13]



[0062] Formula which has the fluoro sulfonyl group and cyano group of this invention in both ends (1) A fluorine-containing nitril compound is a formula by 3 quantification reactions of the cyano group of an end. (12) It is possible to change into the triazine ring content compound expressed.

[0063]

[Formula 14]



(n expresses among a formula the semantics which formula (1) already defined.)

[0064] A triazine ring formation reaction can be carried out by the approach that a publication is well-known in itself, to JP,47-17793,B or JP,6-340710,A.

[0065] Namely, a bismuth, copper, lead, barium, cadmium, tin, a thallium, Metal catalysts, such as cadmium and an indium, tetra-phenyl tin, triphenyltin hydroxide, Under existence of metal oxide catalysts, such as $\text{Zn}(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2)_2$, 1-perfluoro octane sulfonic acid, and a silver oxide In solvents, such as a non-solvent or a carbon tetrachloride, a cyclohexanone, dioxane, dimethyl sulfoxide, fluoride

benzene, a nitrobenzene, mono-glyme, a jig lime, and a TORIGU lime 0-400 degrees C, it is about 25-250 degrees C in temperature preferably, and is a formula. (1) What is necessary is just to make 3 quantification reactions (triazine ring formation reaction) of a fluorine-containing nitril compound perform for about 1 to 200 hours. in addition -- usually -- a catalyst -- formula (1) 0.01 - 10 mass % extent use of a nitril compound -- it carries out.

[0066] Formula (12) The triazine compound expressed is useful as intermediate field of a low-molecular electrolyte or a polymer electrolyte. That is, although the compound concerned has three fluoro sulfonyl groups in 1 molecule, this fluoro sulfonyl group can be easily changed into a sulfonic group or its salt by hydrolysis.

[0067] Moreover, formula of this invention (1) A fluorine-containing nitril compound is convertible for the crosslinked polymer containing a fluoro sulfonyl group (they are a sulfonic group or its salt by hydrolyzing further) by the above mentioned approach.

[0068] If the low-molecular electrolyte or polymer electrolyte of the triazine ring content which has the sulfonic group which are obtained by carrying out like the above is used as a lithium salt mold ($-\text{SO}_3 \text{Li}$), it can be used as an electrolyte for lithium rechargeable batteries, and can be suitably used with an acid type ($-\text{SO}_3 \text{H}$) as the film of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell, or a polymer for electrode layers.

[0069]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0070] [Example 1]

(1) 346g (one mol) was inserted [diethylether] in the 4 opening flask mold reaction container of 3L equipped with the agitator, the thermometer, and the Dewar bottle mold dry ice condensator for 1450ml and fluoro formyl compound $\text{FSO}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{COF}$ as a nonprotic solvent, and it cooled at -70 degrees C after the nitrogen purge. while cooling NH_3 17g (one mol) with a dry ice condensator there -- the bottom of churning -- liquefaction NH_3 ***** -- it was dropped. NH_3 After completing dropping, it agitated for 0.5 hours and returned to the room temperature over 2 hours.

[0071] Then, pure water washed reaction rough liquid 3 times, and the separating funnel separated the organic phase. It is $\text{FSO}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CONH}_2$ as a white solid-state by distilling off a solvent under reduced pressure, after magnesium sulfate performs moisture removal of an organic phase. Fluoro amide 303g (0.839 mols) expressed was obtained.

[0072] (2) Subsequently, fluoro amide $\text{FSO}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CONH}_2$ equipped with the agitator, the thermometer, the dropping funnel, and the cooling pipe obtained by the 4 opening flask mold reaction container of 3L by dimethylformamide 1200g (1270ml) and the above as a nonprotic solvent 286g (0.834 mols) was inserted in, it considered as the dimethylformamide solution, and this was cooled at 0 degree C. 221g (1.05 mols) of anhydrous trifluoroacetic acid was slowly dropped there over 0.5 hours as a dehydrating agent. Pyridine 167g (2.11 mols) was further dropped slowly over 1 hour after dropping termination. Reaction temperature was maintained among 2-4 degrees C in the meantime.

[0073] After dropping termination, it agitated for 0.5 hours and 350g of pure water was added from the tap funnel, and it was left until it became a room temperature. The lower phase of the reaction rough liquid which carried out two-phase separation was isolated preparatively with the separating funnel, distillation was performed after pure-water washing 3 times, and 201g (0.583 mols, 70.3% of yield) of fluoro nitril $\text{FSO}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CN}(\text{s})$ was obtained.

[0074] The analysis value of the fluoro nitril which is this fluorine-containing compound was as follows.

Boiling point 89 degrees C, 19 F-NMR (CD_3) (2 C=O solvent and CFCl_3 criteria, δ ppm) 46.1 (1F, s), -79.8 (1F, dd), -82.8 (1F, d), -83.1 (3F, s), -111.7 (2F, s), -114.4 (1F, m)

[0075] Like the above, the fluorine-containing nitril compound of this invention is understood that the boiling point is sufficiently higher than ordinary temperature, and handling is easy.

[0076]

[Effect of the Invention] Formula which has the fluoro sulfonyl group and cyano group of this invention in both ends (1) The fluorine-containing nitril compound expressed is new, and useful as intermediate

field of the low-molecular electrolyte of triazine ring content, or a polymer electrolyte.

[0077] moreover -- if the approach of this invention is followed -- formula (2) amidating a fluoro formyl group with sufficient selectivity by using a compound as starting material, and nitril-izing further -- yield -- high -- formula (1) A fluorine-containing nitryl compound can be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354641

(P2001-354641A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークシート (参考)
C 0 7 C 303/22		C 0 7 C 303/22	4 H 0 0 6
309/87		309/87	5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
8/10		8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号	特願2000-176613 (P2000-176613)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成12年6月13日 (2000. 6. 13)	(72) 発明者	岡田 伸治 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	渡壁 淳 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(74) 代理人	100085947 弁理士 小池 信夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 新規含フッ素化合物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フルオロスルホニル基とシアノ基を有し、沸点が常温より高くて取扱いの容易な新規含フッ素ニトリル化合物およびその製造方法を提供する。

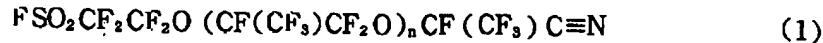
【解決手段】 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ (式中、 n は0、1又は2を表す。) で表される含フッ素ニトリル化合物。この化合物は、フルオロホルミル基を有する化合物を選択的にアミド化、ニトリル化することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される含フッ素ニトリル化

合物。

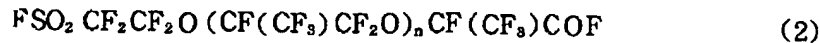
【化1】



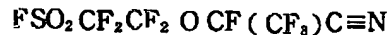
(式中、n=0、1、又は2)

【化2】

【請求項2】 式(2)



(式中、n=0、1、又は2)で表される含フッ素化合物とNH₃を反応させて当該含フッ素化合物中のフルオロホルミル基を選択的にアミド化した後、脱水反応を行うことを特徴とする請求項1に記載の式(1)で表される含フッ素ニトリル化合物の製造方法。

【請求項3】 前記含フッ素化合物中にNH₃を分割供

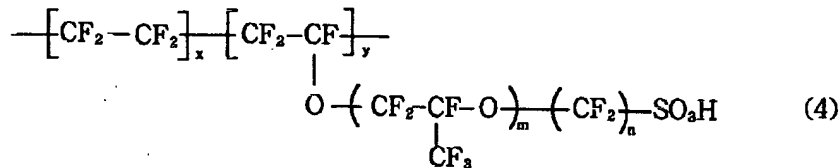
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フルオロスルホン基とシアノ基を有する新規含フッ素ニトリル化合物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、燃料電池の分野において、膜およ



【0004】(式中、xとyの割合x:yは、およそ20:1~2:1であり、mは、0、1、又は2でnは、1~12の整数である。)

【0005】この共重合体は、CF₂=CF₂とCF₂=CFO(CF₂CF(CF₃)O)_n(CF₂)_mSO₂Fとをラジカル共重合して側鎖の末端にフルオロスルホン基(-SO₂F)を有する共重合体を得、このフルオロスルホン基を塩基で加水分解した後、プロトン酸でイオン交換することにより合成されるものであり、通常、m=1、n=2のポリマーが用いられている。

【0006】上記パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーは、その構造上、水素を一切含んでいないので、化学的にも、物理的にも極めて安定であり、比較的高い温度で燃料電池を運転することが可能であり、電池性能が大幅に向上した。しかして、燃料電池は、燃料の水素ガスに含まれる一酸化炭素による触媒被毒を低減するため、さらに高温において運転することが好ましい。しかしながら、上記ポリマーは、膜等に形成した場合、その

給し、当該含フッ素化合物の濃度をNH₃濃度に対して過剰な状態で反応させる請求項2に記載の含フッ素ニトリル化合物の製造方法。

【請求項4】 式(3)で表される含フッ素ニトリル化合物。

【化3】

(3)

び触媒層のプロトン伝導体として式(4)の構造を有するスルホン酸基(-SO₃H)含有のパーフルオロカーボンポリマー(以下、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーという。)が主として使用されている。

【0003】

【化4】

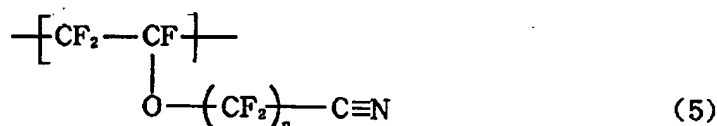
形状はパーフルオカーボン鎖により保持されているが、これは非架橋のポリマーであるため、より高温での強度及び耐久性は、必ずしも十分では無いという課題を有している。

【0007】上記課題を克服するためには、基本的には、架橋されたパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを用いることが好適であると考えられるが、従来、工業的に利用可能な架橋パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーは、知られていなかった。

【0008】一方、架橋可能なパーフルオロカーボンポリマーとしては、側鎖に-CN基を有するポリマーが公知である(特開平6-340710号等を参照)。具体的には、例えば下記の繰返し単位を有する式(5)、(6)で表されるパーフルオロカーボンポリマー等が例示される。

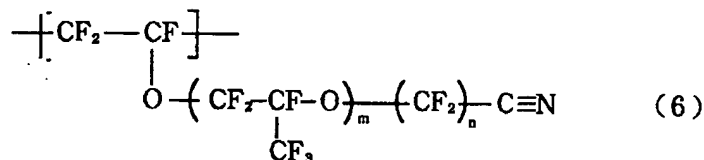
【0009】

【化5】



(式中、 $n=1\sim 15$ の整数)
【0010】

【化6】



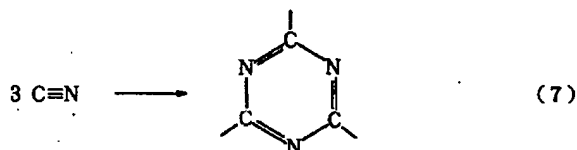
(式中、 $m=1, 2$ $n=1\sim 4$ の整数)

【0011】上記式で表される化合物中の-CN 基を、テトラフェニルスズ、水酸化トリフェニルスズ、 $\text{Zn}(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Co}(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2)_2$ 、1-パーフルオロオクタンスルホン酸、2-エチルヘキシルア

ミン、アニリン等を触媒として式(7)の三量化反応によりトリアジン環を生成せしめることにより、架橋パーフルオロカーボンポリマーが形成される。

【0012】

【化7】



【0013】さらに又、分子内に2個の-CN 基を有するパーフルオロカーボン化合物について同様の反応を行うことによっても架橋パーフルオロカーボンポリマーを得ることができる(例えば、米国特許第3,317,484号)。かかる分子内に2個の-CN 基を有するパーフルオロカーボン化合物としては、具体的に例えば下記式

(8-1)~(8-5)に示す化合物が例示され、これらの中で特に沸点が室温付近よりも高いものを好適に用いることができる。

【0014】

【化8】



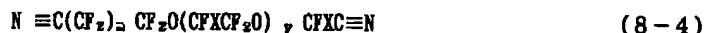
(式中、 $\alpha=2\sim 12$ の整数)



(式中、 $n=0\sim 12$ の整数、 $X=\text{F}$ 又は CF_3)



(式中、 $m=2\sim 12$ の整数、 $X=\text{F}$ 又は CF_3)



(式中、 $\alpha=0\sim 12$ の整数、 $y=0\sim 100$ の整数、 $X=\text{F}$ 又は CF_3)



(式中、 $u=2\sim 12$ の整数、 $u+w=0\sim 100$ の整数、 $X=\text{F}$ 又は CF_3)

【0015】従って、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基と-CN 基の両方を有するパーフルオロカーボン化合物を合成し、式(5)、(6)のごとき側鎖に-CN 基を有するパーフルオロカーボンポリマー、または式(8-1)~(8-5)のごとき複数のシアノ基を有するパーフルオロ化合物と混ぜて架橋反応を行わせれば、フルオロスルホン基($-\text{SO}_2\text{F}$)を有する架橋パーフルオロカーボンポリマーが得られると考えられる。また、上記したように、当該 $-\text{SO}_2\text{F}$

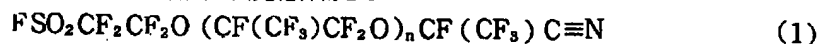
基は、加水分解及びイオン交換によりスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)に変換される。

【0016】このように、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基と-CN 基の両方を有するパーフルオロカーボン化合物としては、従来、ジフルオロメタン骨格の $\text{F}\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CN}$ が公知である(Journal of Fluorine Chemistry, vol.84, pp135-139, (1997))。しかしながら、そもそもこの文献において、上記化合物は、ハロゲン化ジフルオロメタンフルオ

ロスルホニル〔F SO₂ CF₂ X (X=Cl, Br, I)〕の当該ハロゲン(X)を、シアノ基で置換した場合、そのNMRパラメータ等の物理的性質が如何に変化するかを検討することを目的として合成されたものである。またこの文献には、当該フルオロスルホニル化合物は、そのシアノ基がメタノール、アニリン、メルカプトアニリン等と反応することが記載されているのみであり、本発明の企図する、シアノ基を利用して、上記のごとく架橋反応を起こさしめ、燃料電池の高分子電解質膜に使用しうるフルオロスルホニル基含有架橋パーフルオロカーボンポリマーを得ることについては、勿論記載も示唆もない。

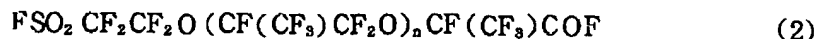
【0017】

【発明が解決しようとする課題】しかして、本発明者らは、上記ジフルオロメタン骨格の化合物は、これを上記文献には、記載も示唆すらない燃料電池の高分子電解質膜等にも好適に使用しうるフルオロスルホニル基含有架橋パーフルオロカーボンポリマー合成の出発化合物とし



(式中、n=0、1、又は2)

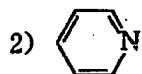
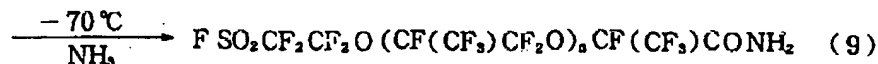
【0021】また、本発明に従えば、式(2)



(式中、n=0、1、又は2)

【0023】で表される含フッ素化合物とNH₃を反応させて当該含フッ素化合物中のフルオロホルミル基を選択的にアミド化した後、脱水反応を行うことを特徴とする式(1)で表される含フッ素ニトリル化合物の製造方法、が提供される。

【0024】



(式中、nは、すでに式(1)で定義した意味を有する。)

【0027】まず、前段の反応(9)は、酸ハライドであるカルボン酸フルオリド誘導体のフルオロホルミル

で使用するという課題達成のためには、沸点が低すぎて(24.0~24.5℃)、架橋反応時に揮散し易く極めて取り扱い性が悪いという問題があることを見出した。そこで、両末端にフルオロスルホニル基及びシアノ基の2つの基を有しかつ沸点が室温よりも高く取り扱い性の良好な架橋パーフルオロカーボンポリマー合成の出発化合物の合成を検討し、本発明に至った。

【0018】本発明は、かくしてフルオロスルホニル基とシアノ基を合わせ持ち、沸点が常温よりも十分高く取り扱いの容易な、新規含フッ素化合物及びその選択性の高い製造方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、式(1)で表される新規な含フッ素ニトリル化合物、が提供される。

【0020】

【化9】

【0022】

【化10】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0025】本発明の含フッ素ニトリル化合物は、例えば、次のようなスキームに従って、カルボン酸フルオリド誘導体から2段の反応(9)、(10)で合成することができる。

【0026】

【化11】

基の選択的アミド化反応である。本発明においては、具体的に、当該アミド化は、式(2)

【0028】

【化12】



(2)

(式中、nは、既に定義した意味を有する。)

【0029】で表される含フッ素化合物(カルボン酸フルオライド誘導体)を、非プロトン性溶媒中、低温下に、 NH_3 と接触せしめて、フルオロホルミル基のみを選択的にアミド化することにより行われる。

【0030】本アミド化反応を実施するための装置としては、特に限定するものではないが、攪拌機、温度計、加熱/冷却装置、温度制御装置、 NH_3 の冷却滴下装置若しくは定量供給装置等を備えた攪拌槽型の反応容器が好ましい。また、管型の反応容器により連続反応操作とすることもできる。

【0031】 NH_3 と式(2)の化合物を接触させる温度は、フルオロホルミル基についてのアミド化の選択性を高めるため、 $-100^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $-80^\circ\text{C}\sim -30^\circ\text{C}$ の低温であることが望ましい。これより低い温度では、反応が遅くなって温度を上記の範囲に戻す操作が必要になる。温度がこれより高くなると、副反応が無視できなくなりアミド化の選択性が低下するため好ましくない。

【0032】反応に用いる非プロトン性溶媒としては、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、(パーフルオロブチル)メチルエーテル、(パーフルオロブチル)エチルエーテルなどのエーテル類；2H、3H-パーフルオロペンタン、1H-パーフルオロヘキサン、1H-パーフルオロオクタン、1H-パーフルオロデカン、1H、4H-パーフルオロブタン、1H、1H、1H、2H、2H-パーフルオロヘキサン、1H、1H、1H、2H、2H-パーフルオロオクタン、1H、1H、1H、2H、2H-パーフルオロデカン、3H、4H-パーフルオロ(2-メチルペンタン)、2H、3H-パーフルオロ(2-メチルペンタン)、1、1-ジクロロ-2、2、3、3-ペンタフルオロプロパン、1、3-ジクロロ-1、1、2、2、3-ペンタフルオロプロパン、1、1-ジクロロ-1-フルオロエタン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、1、1、2-トリクロロ-1、2、2-トリフルオロエタン、パーフルオロオクタン等のフルオロアルカン類又はクロロフルオロアルカン類が好適に用いられる。その他、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；フルオロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン置換芳香族炭化水素；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、スルホラン、テトラメチルスルホン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素

等を好適に用いることができるが、これらは単に例示であり、これに限定されるものではない。

【0033】 NH_3 の使用量は、式(2)で表されるカルボン酸フルオライド誘導体に対し、0.8~1.5倍モル、好ましくは1.0~1.2倍モルである。使用モル比があまり多すぎると、フルオロホルミル基のアミド化反応と共に、フルオロスルホニル基のアミド化反応が進行して($-\text{SO}_2\text{F}\rightarrow-\text{SO}_2\text{NH}_2$)、フルオロホルミル基のアミド化の選択性が低下し、モル比があまり少なすぎると、式(9)の当該アミド化への転化率が低下する。

【0034】反応に用いる NH_3 は、反応容器に全量を一括で仕込んで良いが、反応温度を上記好ましい温度範囲になるように制御しながら、冷却滴下装置又は定量ポンプ等を使用して、反応系に逐次添加又は連続添加することも好適に行われる。また管型反応容器を使用する場合は、反応管の各部に NH_3 の供給口を設け、この供給口から NH_3 を分割導入することにより、反応速度の制御を行うこともできる。

【0035】反応時間(連続反応槽の場合は、反応槽における平均滞留時間)は、反応温度、 NH_3 モル比、使用非プロトン溶媒量(すなわち、反応溶質の濃度)等によって変わりうるが、通常0.5~30時間、好ましくは1~24時間程度である。

【0036】回分式、連続式いずれの場合においても、反応を完結させるために、徐々に常温にまで昇温させる工程を経てもよい。

【0037】式(9)のアミド化反応において、フルオロホルミル基を選択的にアミド化させるためには、含フッ素化合物の濃度を NH_3 濃度に対して、過剰な状態で反応させることが好ましい態様の一つである。このためには、含フッ素化合物の全量を反応容器に仕込んでおき、 NH_3 を、当該含フッ素化合物中へ滴下等の手段で分割供給することも望ましい態様である。

【0038】なお、本発明において、出発物質である式(2)の化合物は、英国特許1,034,196号に記載されているように、例えばフルオロスルホニルパーフルオロアセチルフルオライドとヘキサフルオロプロピレンエボキシドを反応させることにより合成することができる。

【0039】また、後段の反応(10)は、ニトリル化反応であって、非プロトン性の乾燥した溶媒中において、式(9)で生成したカルボン酸アミドを脱水剤と反応させ、ニトリルを生成させるものである。

【0040】ニトリル化を実施するための装置としては、特に限定するものではないが、攪拌機、温度計、加熱/冷却装置、温度制御装置、滴下装置若しくは定量供

給装置等を備えた撹拌槽型の反応容器が好ましい。また、管型の反応容器により連続反応操作とすることもできる。

【0041】ニトリル化の反応温度は、 $-30^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲である。これよりあまり低温では、反応速度が低下し、またこれよりあまり温度が高い場合は、副反応が無視できなくなる。

【0042】ニトリル化を実施する場合の溶媒としては、上記アミド化の場合と同様に非プロトン溶媒、特に所謂双極性非プロトン溶媒が好ましい。例えば、式(11)

【0043】

$\text{R}-(\text{O})-\text{NR}'\text{R}''$

(11)

(式中、R は、H 又は炭素数1～6のアルキル基であり、R' 及びR''は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基である。また、R は、R' 又はR''のいずれかと連結して環状構造を形成していてもよく、R' とR''も連結して環状構造を形成していてもよい。)で表されるアミド系の溶媒が好ましいものとして挙げられる。

【0044】式(11)において、さらに好ましくは、R は、H 又はメチル基であり、R' 及びR''は、同じでも異なってもよいが共にメチル基又はエチル基の場合である。

【0045】かかる好ましい溶媒の例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンが挙げられる。

【0046】好ましい双極性非プロトン溶媒としては、その他ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素等が挙げられる。さらに、これ以外にも、上述したアミド化反応において使用可能として記載した非プロトン性溶媒を使用することもできる。

【0047】脱水剤としては、通常の脱水剤が使用可能であり、例えば五酸化リン、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、無水フタル酸、オキシ塩化リン、塩化チオニル等が挙げられる。

【0048】なお、本発明においては、脱水後に酸となる脱水剤を使用するニトリル化反応において、副生する酸をトラップする塩基性化合物を脱水剤とともに共存させることが好ましい。

【0049】好ましい塩基性化合物としては、Nに直接H原子が結合していないアミンであり、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-i-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、トリアミルアミン等の3級脂肪族アミン；1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-ノン-5-エン等の脂環式アミン；ジメチルアニリン等の芳香族アミン；ピリジン、メチルピリジン(ピコリン)、ジメチルピリジン(ルチジン)、エチルピリジン、トリメチルピリジン(コリジ

ン)等の置換又は非置換のピリジン類が挙げられる。

【0050】上記スキームにおいては、塩基性化合物としてピリジンを使用し、反応を 0°C で行っている例である。

【0051】上記の脱水剤と塩基性化合物との好ましい組合せは、とくに限定するものではないが、例えば、トリフルオロ酢酸無水物とピリジンとの組み合わせが望ましいものとして挙げられる。

【0052】脱水剤の使用量は、脱水剤の種類、脱水すべきアミドの量等によって変わりうるが、カルバモイル基1モル当たり1.0～5.0モル、好ましくは1.0～3.0モル程度であり、例えばトリフルオロ酢酸無水物を用いる場合は、カルバモイル基1モル当たり、1.0～2.5モル、好ましくは1.0～2.0モルである。

【0053】また、塩基性化合物の使用量は、当該塩基性化合物の種類や脱水剤の量等によって変わりうるが、通常脱水剤1モルに対し、1.0～4.0モル、好ましくは1.0～3.0モル程度であり、例えば脱水剤としてトリフルオロ酢酸無水物を、塩基性化合物としてピリジン類や3級アミン化合物を用いる場合、当該アミン化合物の使用量は、当該トリフルオロ酢酸無水物1モルに対し、1.0～2.5モル、好ましくは1.0～2.0モルである。

【0054】脱水剤(及び塩基性化合物)は、アミド化反応の場合と同様に、反応容器に全量を一括で仕込んで、滴下装置又は定量ポンプ等を使用して、反応系に逐次添加又は連続添加するようにして、反応温度を上記好ましい温度範囲になるように制御しながら反応を進行させることが好ましい。また管型反応容器を使用して、ニトリル化反応を連続的に実施する場合は、アミド化反応の場合と同様に、反応管の各部に脱水剤等の供給口を設け、この供給口から脱水剤等を分割導入することにより、温度制御を行うこともできる。

【0055】ニトリル化の反応時間(連続反応槽の場合は、反応槽における平均滞留時間)は、反応温度、脱水剤モル比、使用非プロトン溶媒量(すなわち、反応溶質の濃度)等によって変わりうるが、通常0.5～30時間、好ましくは1～24時間程度である。

【0056】以上の操作により、アミド化合物のカルバモイル基は、トリフルオロ酢酸無水物、五酸化リンなどの脱水剤との反応(式(10))によりシアノ基に変換される。

【0057】式(10)のフルオロアミドからニトリルが生成する反応が本発明の方法により行われる場合、生成するフルオロニトリルは、大部分が当該フルオロニトリルからなる相として、脱水剤及び脱水剤との反応残留物を含有する溶媒相と分離する。次いで、当該フルオロニトリル含有相を、液-液分離手段により、溶媒相から分離し、水洗することにより、フルオロニトリルを高収

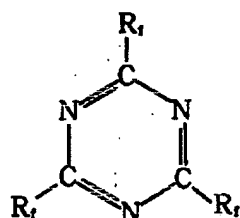
率で得ることが可能である。通常最終的には、フルオロニトリル含有相を蒸留精製することにより、高純度のフルオロニトリルが単離される。

【0058】本発明の方法に従えば、フルオロアミドからのフルオロニトリルの収率は極めて高く、少なくとも50%以上であり、通常は70%を超える。

【0059】なお、ニトリル化反応は、上記記載の非プロトン溶媒中で行う方法以外にも五酸化リンなどの脱水剤と無溶媒で混合し、100～300℃に加熱する方法



【0062】本発明のフルオロスルホニル基とシアノ基を両末端に合わせ持つ式(1)の含フッ素ニトリル化合物は、末端のシアノ基の三量化反応により式(12)で表されるトリアジン環含有化合物に変換することが可能



(12)

(式中、nは、すでに式(1)で定義した意味を表す。)

【0064】トリアジン環形成反応は、例えば特公昭47-17793号や特開平6-340710号に記載のそれ自身公知の方法で実施することができる。

【0065】すなわち、ビスマス、銅、鉛、バリウム、カドミウム、錫、タリウム、カドミウム、インジウム等の金属触媒、テトラフェニルスズ、水酸化トリフェニルスズ、 $\text{Zn}(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2)_2$ 、1-パーフルオロオクタンスルホン酸や酸化銀等の酸化金属触媒の存在下に、無溶媒又は四塩化炭素、シクロヘキサノン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、フッ化ベンゼン、ニトロベンゼン、モノグリム、ジグリム、トリグリム等の溶媒中で、0～400℃、好ましくは25～250℃程度の温度で、式(1)の含フッ素ニトリル化合物の三量化反応(トリアジン環形成反応)を、1～200時間程度行わせればよい。なお通常、触媒は、式(1)のニトリル化合物の0.01～10質量%程度使用する。

【0066】式(12)で表されるトリアジン化合物は、低分子電解質又はポリマー電解質の中間体として有用である。すなわち、当該化合物は、1分子中に3つのフルオロスルホニル基を有しているが、このフルオロスルホニル基は、加水分解により容易にスルホン酸基又はその塩に変換することが可能である。

を採用することもできる。

【0060】以上の反応により、式(1)で表される本発明の含フッ素ニトリル化合物を選択性よく得ることができる。なお、式(1)において、nは、0、1又は2であり、出発原料である式(2)のnに応じて、含フッ素ニトリル化合物のnの数も定まるものである。式(3)にn=0の場合を示す。

【0061】

【化13】

(3)

である。

【0063】

【化14】

【0067】また、本発明の式(1)の含フッ素ニトリル化合物は、前記した方法により、フルオロスルホニル基(さらに加水分解することによりスルホン酸基又はその塩)を含有する架橋ポリマーに変換することができる。

【0068】以上のごとくして得られるスルホン酸基等を有するトリアジン環含有の低分子電解質又はポリマー電解質は、リチウム塩型(−SO₃Li)にするとリチウム2次電池用の電解質として使用することができ、また酸型(−SO₃H)では、固体高分子電解質型燃料電池の膜又は電極層用のポリマーとして好適に使用することが出来る。

【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0070】〔実施例1〕

(1) 攪拌機、温度計、ジュワーびん型ドライアイス冷却器を備えた、3Lの四つ口フラスコ型反応容器に非プロトン溶媒としてジエチルエーテルを1450ml、フルオロホルミル化合物 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を346g(1モル)を装入し、窒素置換後、−70℃に冷却した。そこへ、NH₃17g(1モル)をドライアイス冷却器で冷却しながら、攪拌下に液化NH₃として滴下した。NH₃の滴下が終了後、0、

5時間撹拌し、2時間かけて室温に戻した。

【0071】その後、反応粗液を純水により3回洗浄し、分液漏斗で有機相を分離した。硫酸マグネシウムにより有機相の水分除去を行った後、減圧下で溶媒を留去することにより白色固体として、 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH}_2$ で表されるフルオロアミド 303 g (0.839モル) を得た。

【0072】(2) 次いで、撹拌機、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた、3Lの四つ口フラスコ型反応容器に、非プロトン溶媒としてジメチルホルムアミド 1200 g (1270ml) と、上記で得られたフルオロアミド $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH}_2$ を 286 g (0.834モル) を装入してジメチルホルムアミド溶液とし、これを0℃に冷却した。そこへ、脱水剤として無水トリフルオロ酢酸 221 g (1.05モル) を0.5時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、更に、ピリジン 167 g (2.11モル) を1時間かけてゆっくりと滴下した。この間反応温度を2~4℃の間に保った。

【0073】滴下終了後、0.5時間撹拌し、純水 350 g を滴下漏斗より添加し、室温になるまで放置した。二相分離した反応粗液の下相を分液漏斗で分取し、三回、純水洗浄後、蒸留を行い、フルオロニトリル $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ を 201 g (0.583モル、収率70.3%) 得た。

【0074】この含フッ素化合物であるフルオロニトリルの分析値は、以下のとおりであった。

沸点 89℃、 ^{19}F -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 溶媒、 CFCI_3 基準、 δ ppm) 46.1 (1F、s)、-79.8 (1F、dd)、-82.8 (1F、d)、-83.1 (3F、s)、-111.7 (2F、s)、-114.4 (1F、m)

【0075】以上のごとく、本発明の含フッ素ニトリル化合物は、沸点が常温よりも充分高く取扱いが容易であることがわかる。

【0076】

【発明の効果】本発明のフルオロスルホニル基とシアノ基を両末端に合わせ持つ式(1)で表される含フッ素ニトリル化合物は、新規であり、トリアジン環含有の低分子電解質またはポリマー電解質の中間体として有用である。

【0077】また、本発明の方法に従えば、式(2)の化合物を出発物質として、選択性よくフルオロホルミル基をアミド化し、さらにニトリル化することにより、収率高く式(1)の含フッ素ニトリル化合物を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AB92 AC13 AC53 AC54

BE14

5G301 CD01 CE10

5H026 AA06 CX05 EE19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.